

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3727229 A1**

②1 Aktenzeichen: P 37 27 229.2
②2 Anmeldetag: 14. 8. 87
④3 Offenlegungstag: 10. 3. 88

⑥1 Int. Cl. 4:
C08F 226/04
C 08 L 39/00
C 08 J 3/06
C 09 K 3/32
C 02 F 1/56
// (C08F 226/04,
220:08,
220:28)C08F 2/32
(C08J 3/06,
C08L 39:00,33:02,
33:14)

DE 3727229 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
15.08.86 US 896791

⑦1 Anmelder:
Nalco Chemical Co., Naperville, Ill., US

⑦4 Vertreter:
Ruschke, H., Dipl.-Ing., 8000 München; Ruschke, O.,
Dipl.-Ing., 1000 Berlin; Rost, J., Dipl.-Ing.; Rotter, U.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:
Bhattacharyya, Bhupati R., Downers Grove, Ill., US;
Srivatsa, Sanjay R., Naperville, Ill., US; Dwyer,
Michael L., Crest Hill, Ill., US

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Ampholytische Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC)-Copolymerisate und DADMAC-Terpolymerisate und Wasserbehandlung

Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen aus Wasser unter Behandeln dieser durch Verunreinigungen kontaminierten Wasser mit wenigem ppm eines wasserlöslichen Polymerisats, das einen Hauptanteil an Diallyldimethylammoniumchlorid und entweder (A) 5-25 Mol-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder (B) 5-25 Mol-% Acrylsäure oder Methacrylsäure und 1-10 Mol-% eines C₂-C₈-Hydroxyalkylacrylats oder C₂-C₈-Hydroxyalkylmethacrylats enthält, wobei das Polymerisat eine intrinsische Viskosität von mindestens 0,5 aufweist. Hierzu geeignete Copolymerisate und Terpolymerisate mit einem Hauptbestandteil an DADMAC und diese enthaltende Wasser-in-Öl-Emulsionen.

DE 3727229 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen aus Wasser unter Behandlung dieser verunreinigten Wasser mit wenigen ppm eines wasserlöslichen Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polymeres eingesetzt wird, das einen Hauptanteil an Diallyldimethylammoniumchlorid und entweder (A) 5—25 Mol-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder (B) 5—25 Mol-% Acrylsäure oder Methacrylsäure und 1—10 Mol-% eines Hydroxy-C₂—C₆-alkylacrylats oder -methacrylats enthält und eine intrinsische Viskosität von mindestens 0,5 aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verunreinigungen enthaltendes Wasser eine verbrauchte Ölemulsion behandelt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxy-C₂—C₆-alkylacrylat ein Hydroxypropylacrylat ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymere Acrylsäureeinheiten enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die verbrauchte Ölemulsion eine Erdölraffinerie-Emulsion ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die verbrauchte Ölemulsion ein Rohwasser ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die verbrauchte Ölemulsion ein Abfluß aus einer Papierfabrik ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die verbrauchte Ölemulsion ein ölgiger Abfluß aus der Automobilindustrie ist.
9. Wasserlösliches Polymerisat auf der Grundlage von Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), gekennzeichnet durch eine intrinsische Viskosität (Grenzviskositätszahl) von mindestens 0,5 und einen Hauptanteil an Diallyldimethylammoniumchlorid und entweder
 - (A) 5—25 Mol-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, oder
 - (B) 5—25 Mol-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und 1—10 Mol-% eines niederen C₂—C₆-Hydroxyalkylacrylats oder -methacrylats.
10. Wasserlösliches Polymerisat nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung des Terpolymerisats (B) Hydroxypropylacrylat oder Hydroxypropylmethacrylat enthält.
11. Wasser-in-Öl-Emulsion, bestehend aus
 - (A) einem wasserlöslichen Polymerisat nach Anspruch 9 oder 10 in einem Anteil von 5—80 Gew.-%, bevorzugt 40—70 Gew.-% und besonders bevorzugt 45—55 Gew.-%;
 - (B) Wasser in einer Menge von 20—90 Gew.-%, bevorzugt 20—70 Gew.-% und besonders bevorzugt 30—55 Gew.-%;
 - (C) hydrophober Flüssigkeit in einer Menge von 5—75 Gew.-%, bevorzugt 5—40 Gew.-% und besonders bevorzugt 20—30 Gew.-%;
 - (D) Wasser-in-Öl-Emulgiermittel in einer Menge von 0,1—21 Gew.-%, bevorzugt 1—15 Gew.-% und besonders bevorzugt 1,2—10 Gew.-%.
12. Wasser-in-Öl-Emulsion nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser/Öl-Verhältnis im Bereich von 0,25 bis 18, bevorzugt bei 0,5 bis 14 und besonders bevorzugt bei 1,0 bis 2,75 liegt.
13. Wasser-in-Öl-Emulsion nach einem der Ansprüche 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Emulgiermittel (D) ein teilweise verestertes niederes N,N-Dialkanol-substituiertes Fettamid enthält.
14. Wasser-in-Öl-Emulsion nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße der Polymerteilchen im Bereich von 0,1 µm bis zu etwa 5 µm liegt.
15. Wasser-in-Öl-Emulsion nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität der Emulsion im Bereich von 50 bis 1 000 mPa · s liegt.
16. Wasser-in-Öl-Emulsion nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch freiradikalisch initiierte Wasser-in-Öl-Emulsionspolymerisationstechnik bei einem pH-Wert unter 5,0 und vorzugsweise unter 2,5 hergestellt worden ist.

Beschreibung

Eine Vielzahl von Industrien benutzt Rohwasser zur Dampferzeugung sowie Kühl- und Prozeßwässer, die von kolloidaler Materie wie Tonen, organischen Materialien usw. abgereinigt werden müssen. Diese Industrien ihrerseits erzeugen riesige Mengen an Abwässern, die hohe Konzentrationen an organischen Materialien, Ölemulsionen, Tonkeinteilchen, BOD und COD enthalten, welche ihrerseits abgereinigt werden müssen, bevor das Wasser an die Umgebung zurückgeht. Sowohl die Rohwasser- als auch die Abwasserkeinteilchen werden durch eine Anzahl von Faktoren stabilisiert, die dem Bereich der natürlichen elektrokinetischen Kräfte, des Inlösungbringens und der hohen Konzentration von Chemikalien wie grenzflächenaktiven Mittel zugeordnet werden.

In den letzten Jahren ist der Einsatz von wasserlöslichen Polyelektrolyten niedrigen Molekulargewichts bei Behandlung dieser Wässer sehr üblich geworden. Die üblichen Praktiken umfassen chemische Lösungsansätze wie Polychthylenamin, Epichlorhydrin/Dimethylamin und Diallyldimethylammoniumchlorid. Obwohl sich Diallyl-

dimethylammoniumchlorid(DADMAC)-Polymerisate als wirkungsarm erwiesen haben und für sich den Anspruch auf einen Industriestandard erheben können, sind sie teuer und müssen sie in hohen Dosierungen eingesetzt werden. Außerdem ist ihr Dosierfenster wegen der hohen Frequenz der kationischen Ladungsverteilung ziemlich eng, was zu schlechten Arbeitsabläufen führt.

Die Idee zur Synthese von DADMAC-Copolymerisaten mit niedrigem Molekulargewicht wurde wegen der einzigartigen Strukturmerkmale des DADMAC geboren. Es ist bekannt, daß das DADMAC-Monomere mit der fünfgliedrigen Ringstruktur im Gerüst mit kationischen Seitengruppen polymerisiert werden kann. Diese Ringe an der polymeren Gerüstkette geben dem Makromolekül Starrheit; die kationischen Seitengruppen erteilen ihm Wasserlöslichkeit.

Gemäß diesen Anwendungserfordernissen würde sich ein Fortschritt in der Technik erreichen lassen, wenn die starre Struktur von Poly-DADMAC noch weiter modifiziert werden könnte, um durch Copolymerisation einen gewissen Grad an Flexibilität einzuführen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ampholytische Diallyldimethylammoniumchlorid-Copolymerisate und -terpolymerisate für die Wasserbehandlung verfügbar zu machen und geeignete Wasser-in-Öl-Emulsionen und Wasserbehandlungsverfahren bereitzustellen.

Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung die nachstehend beschriebenen Co- und Terpolymerisate und ein Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen aus Wasser vor, bei dem diese Verunreinigungen enthaltenden Wasser mit wenigen ppm eines wasserlöslichen Polymerisats behandelt werden, das einen Hauptanteil an Diallyldimethylammoniumchlorid und entweder (A) 5–25 Mol-% Acrylsäure oder Methacrylsäure, oder (B) 5–25 Mol-% Acrylsäure oder Methacrylsäure und 1–10 Mol-% eines Hydroxy-C₂–C₆-Alkylacrylats oder eines niederen Hydroxyalkylmethacrylats enthält und eine Grenzviskositätszahl (intrinsische Viskosität) von mindestens 0,5 aufweist.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung liefern die Hydroxypropylacrylate und Hydroxypropylmethacrylate, wenn in den Terpolymerisaten inkorporiert, die besten Ergebnisse, wenn diese Polymerisate zum Klären von Abwässern eingesetzt werden.

Die Copolymerisation von DADMAC mit Acrylsäure oder Methacrylsäure erteilt dem Poly-DADMAC-Makromolekül einzigartige Struktureigenschaften, die zu verbesserter Aktivität führen. Acrylsäure und Methacrylsäure mit niedrigem pH (2,5) verhalten sich im Copolymerisat wie eine nichtionische Spezies. Gemäß dem pH-Wert des Substrates (im allgemeinen 5 oder darüber) werden die Säurereste deprotoniert und die DADMAC/Acrylsäure kann einer intramolekularen und intermolekularen Koerzivierung unterliegen, die zu einer starren Struktur führt.

Die DADMAC-Polymerisate werden hergestellt entweder unter Anwendung herkömmlicher Lösungspolymerisationstechniken, oder sie können unter Anwendung der sogenannten Revers- oder Wasser-in-Öl-Emulsionstechnik erhalten werden, die nachfolgend noch ausführlicher erläutert wird.

Wie bereits oben angedeutet, ist es wichtig, gleich ob die Lösungs- oder die Inversemulsionstechnik angewendet wird, daß die Polymerisation bei einem pH-Wert unterhalb 5 und vorzugsweise bei einem pH-Wert kleiner als 2,5 ausgeführt wird. Die Polymerisation verwendet gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung freie Radikale bildende Katalysatoren.

Bei jedem Polymerisationssystem ist es wichtig, daß es unter Bedingungen ausgeführt wird, die so gewählt und bestimmt sind, daß ein Endpolymerisat mit Grenzviskositätszahlen größer als 0,5 erzeugt wird. Polymerisate mit dieser Mindest-Grenzviskositätszahl erweisen sich als überlegen, wenn diese Polymerisate zur Behandlung einer Vielzahl von mit Verunreinigungen kontaminierten Wassertypen eingesetzt werden.

Zur Erläuterung der Bedingungen, unter denen eine Lösungspolymerisation bei Herstellung von DADMAC-Polymerisaten der Erfindung durchgeführt werden kann, werden die folgenden bevorzugten Beispiele gegeben.

Typische Bedingungen der Lösungspolymerisation von DADMAC/Acrylsäure-Copolymerisaten

1) 67%ige DADMAC-Monomerlösung	426,9 g
2) entionisiertes Wasser	78,9 g
3) Acrylsäure	14,0 g
4) Versene (Ethylendiamintetraessigsäure- bzw. Nitrilotriessigsäure-Verbindung)	0,2 g
5) 25%ige Ammoniumpersulfat-Lösung	17,1 ml
entionisiertes Wasser	456,9 g

Arbeitsvorschrift:

- die Komponenten 1, 2, 3 und 4 werden zusammengemischt (pH 4,4 + 0,4) und in einen Reaktionskessel gegeben, der mit Rührer, Stickstoffeinlaß, Kondensator, Heizeinrichtung und Thermometer ausgerüstet ist.
- Das Reaktionsgemisch wird auf 65°C erwärmt und mit Stickstoff gespült.
- Zugabe von Komponente 5 wird begonnen. Die Zugabezeit für die Initiatorlösung beträgt drei Stunden.
- Die Reaktionstemperatur wird während der Initiatorzugabe bei 65°C gehalten.
- Die Reaktionstemperatur wird noch 30 min bei 65°C gehalten, nachdem die Initiatorzugabe beendet ist.
- Dann wird die Temperatur auf 80°C angehoben und das Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur 1 Stunde gehalten.
- Das Reaktionsgemisch wird auf Umgebungstemperatur abgekühlt (Raumtemperatur).

Typische Formulierung von Terpolymerisaten von DADMAC/Acrylsäure/Hydroxypropylacrylat

	1) 67%ige DADMAC-Lösung	415,0 g
	2) entionisiertes Wasser	68,2 g
5	3) Acrylsäure	14,0 g
	4) Hydroxypropylacrylat	8,0 g
	5) Versene	0,2 g
	6) 12,5%ige Ammoniumpersulfat-Lösung (5,79 ml/h über 3 Std.)	17,4 ml
10	entionisiertes Wasser	477,2 g

Unter Anwendung der vorstehend beschriebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift wurde eine große Zahl von Polymerisationen ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Polymerisation sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1
Lösungspolymerisation
10 Mol-% Acrylsäure/DADMAC-Lösungspolymer

Polymer Nr.	Feststoff- gehalt	APS ¹⁾ %	Mol-% DADMAC ²⁾	Mol-% AA ³⁾	Mol-% HPA ⁴⁾	NaCl (sas)	DADMAC pH	Essigsäure	End-pH	BFV ⁵⁾ 30 RPM	BFV 12 RPM	IV ⁶⁾
1	30	1,45	90,0	10,0			7,47		4,03	4 600	5 000	0,69
2	30	1,45	90,0	10,0			7,47		4,78	8 000	8 500	0,90
3	30	1,45	90,0	10,0			7,49	19,6	4,19	2 400	2 500	0,61
4	30	1,45	90,0	10,0			7,54		4,73	6 000	6 250	0,82
5	30	1,45	90,0	10,0		104	7,54		4,73	8 800	9 000	0,83
6	30	1,45	90,0	10,0			7,40		4,64	7 900	8 200	0,89
7	30	1,45	90,0	10,0			7,38	17,6	4,38	4 700	4 800	0,72
8	30	1,45	90,0	10,0			7,42			4 700	4 800	0,78
9	30	1,45	90,0	10,0			7,42	17,4		8 600	8 800	0,67
10	30	1,45	90,0	10,0			7,00			8 900	9 000	0,91
11	30	1,45	90,0	10,0			7,42	17,4		6 300	6 500	0,74
12												
13	30	1,45	90,0	10,0			7,01		4,25	5 800	5 750	0,83
14	30	1,45	90,0	10,0			7,01	10,0	4,10	7 900	8 000	0,92
15												
16	30	1,45	90,0	10,0		104	7,07		4,52	2 800	3 000	0,67
17	30	1,45	90,0	10,0		104	7,09		4,50	17 000	18 000	0,90
18	30	1,45	85,4	9,4	5,2		7,28		4,82	5 000	5 000	0,92
19	30	1,45	90,0	9,0	1,0		6,88			4 000	4 000	0,81
20	30	1,45	90,0	10,0		104	6,73		4,39	13 000	13 500	0,87
21	30	1,45	90,0	10,0		104	6,73		4,40	11 500	11 700	0,85
22	30	1,45	80,0	15,0	5,0		6,89		3,37	800	900	0,54

Polymer Nr.	Feststoff- gehalt	APS ¹⁾ % (BOM)	Mol-% DADMAC ²⁾	Mol-% AA ³⁾	Mol-% HPA ⁴⁾	NaCl (sas)	DADMAC pH	Essigsäure ⁵⁾	End-pH	BFV ⁶⁾ 30 RPM	BFV 12 RPM	IV ⁶⁾
23	30	1,45	86,7	9,5	3,8		6,88		3,71	4 000	4 000	0,71
24	30	1,45	84,0	14,0	2,0					2 000	2 000	0,64
25	30	1,45	85,0	12,0	3,0					1 700	1 800	0,61
26	30	1,45	90,0	10,0		104				4 900	5 000	0,85
27	30	1,45	90,0	10,0		104				12 000	13 000	0,90
28	30	1,16	87,1	9,8	3,1		6,78		4,62	3 800	4 000	0,80
29	30	1,45	87,1	9,8	3,1		6,78		4,62	2 500	2 500	0,73
30	30	0,73	87,1	9,8	3,1		6,83		4,33	5 600	5 800	0,89
31	30	0,87	87,1	9,8	3,1		6,83		4,36	4 400	4 500	0,86
32	30	0,73	87,1	9,8	3,1		7,43		4,55	4 000	4 200	0,80
33	30	0,73	85,4	9,8	4,8		7,43		4,54	2 400	2 500	0,70
34	30	0,73	87,1	9,8	3,1		7,24		4,55	5 500	5 700	0,90
35	30	0,73	87,1	9,8	3,1		7,26		4,54	5 600	6 000	0,89
36	30	0,73	87,1	9,8	3,1		7,40		4,51	8 600	9 000	1,01

¹⁾ APS - Ammonium-Persulfat,
BOM - bezogen auf Monomer,

²⁾ DAD - DADMAC,

³⁾ AA - Acrylsäure,

⁴⁾ HPA - Hydroxypropylacrylat,

⁵⁾ BFV - Brookfield-Viskosität,

⁶⁾ IV - intrinsische Viskosität.

Wasser-in-Öl-Emulsionen der DADMAC-Polymerisate

Die Wasser-in-Öl-Emulsionen der erfindungsgemäßen DADMAC-Polymerisate enthalten vier Grundkomponenten. Diese Komponenten und deren Gewichtsprozentanteile in den Emulsionen sind nachfolgend zusammengestellt.

a) DADMAC-Polymerisate:

- 1) allgemein 5—80%
- 2) bevorzugt 40—70%; und
- 3) besonders bevorzugt 45—65%.

b) Wasser:

- 1) allgemein 20—90%
- 2) bevorzugt 20—70%; und
- 3) besonders bevorzugt 30—55%.

c) Hydrophobe Flüssigkeit:

- 1) allgemein 5—75%
- 2) bevorzugt 5—40%; und
- 3) besonders bevorzugt 20—30%.

d) Wasser-in-Öl-Emulgiermittel:

- 1) allgemein 0,1—21%
- 2) bevorzugt 1—15%
- 3) besonders bevorzugt 1,2—10%.

Es ist auch möglich, die Wasser-in-Öl-Emulsionen der DADMAC-Polymerisate hinsichtlich der wäßrigen Phase der Emulsionen zu charakterisieren. Die wäßrige Phase ist im allgemeinen definiert als die Summe des in der Emulsion vorhandenen Polymeren plus die in der Emulsion vorhandene Wassermenge. Diese Terminologie kann auch zur Beschreibung der Wasser-in-Öl-Emulsionen benutzt werden, die erfindungsgemäß geeignet sind. Mit der Terminologie besteht die wäßrige Phase der erfindungsgemäßen Wasser-in-Öl-Emulsionen im allgemeinen aus 25—95 Gew.-% der Emulsion. Vorzugsweise stellt die wäßrige Phase zwischen 60 und 90% und besonders bevorzugt 65—85 Gew.-% der Emulsion.

Die Emulsionen können auch anhand der Wasser-in-Öl-Verhältnisse charakterisiert werden. Diese Zahl ist das Verhältnis der in der Emulsion vorhandenen Wassermenge, dividiert durch die Menge der in der Emulsion vorhandenen hydrophoben Flüssigkeit. Im allgemeinen weisen die erfindungsgemäßen Wasser-in-Öl-Emulsionen ein Wasser/Öl-Verhältnis von 0,25 bis 18 auf. Bevorzugt liegt das Wasser/Öl-Verhältnis im Bereich von 0,5 bis 14 und besonders bevorzugt zwischen 1,0 und 2,75.

Die zur Herstellung dieser Emulsionen verwendeten hydrophoben Flüssigkeiten oder Öle können unter einer großen Gruppe von organischen Flüssigkeiten ausgewählt werden, die flüssige Kohlenwasserstoffe und substituierte flüssige Kohlenwasserstoffe einschließen.

Eine bevorzugte Gruppe von organischen Flüssigkeiten, die bei der praktischen Ausführung der Erfindung eingesetzt werden können, sind paraffinische Kohlenwasserstofföle. Beispiele für diese Materialtypen umfassen ein verzweigtkettiges isoparaffinisches Lösungsmittel, das von Humble Oil and Refinery Company unter der Bezeichnung "Isopar M" (siehe auch US-PS 36 24 019) angeboten wird, und ein paraffinisches Lösungsmittel, das von Exxon Company, U.S.A., unter dem Namen "Low Odor Paraffinic Solvent" verkauft wird. Typische Spezifikationen dieses Materials sind in folgender Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II

Spezifisches Gewicht 60/60° F (15,6° C)	0,780—0,806	
Farbe, Saybolt	+ 30 min.	
Aussehen, visuell	glänzend und klar	
Anilinpunkt ASTM D-611, ° F (° C)	160 min. (71)	
Destillation, ° F (° C), ASTM D-86		
IBP	365 min. (185° C)	
FBP	505 max. (266° C)	
Flammpunkt, ° F (° C), TCC	140 min. (60° C)	
Schwefel, ppm, Mikrocoulometer	15 max.	

Wenngleich paraffinische Öle die bevorzugten Materialien zur Verwendung beim Herstellen der erfindungsgemäßen Wasser-in-Öl-Emulsionen sind, können auch andere organische Flüssigkeiten eingesetzt werden. So können Mineralöle, Kerosine, Naphthas und in bestimmten Fällen auch Erdöle verwendet werden. Obwohl für die Erfindung nicht ungeeignet, sollten Lösungsmittel wie Benzol, Xylol, Toluol und andere mit Wasser nicht-mischbare Kohlenwasserstoffe mit niedrigen Flammpunkten oder toxischen Eigenschaften im allgemeinen

wegen der mit ihrer Handhabung verbundenen Probleme vermieden werden.

Jedes herkömmliche Wasser-in-Öl-Emulgiermittel kann eingesetzt werden, wie Sorbitan-monostearat, Sorbitanmonooleat und die sogenannten Niedrig-HLB-Materialien, die alle in der Literatur gut dokumentiert sind und in Atlas HLB Sufactants Selector zusammengefaßt werden. Wenngleich die erwähnten Emulgatoren bei der Erzeugung guter Wasser-in-Öl-Emulsionen verwendet werden, können auch andere oberflächenaktive Substanzen eingesetzt werden, solange sie zur Erzeugung solcher Emulsionen in der Lage sind. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß auch andere Wasser-in-Öl-Emulgiermittel eingesetzt werden können.

Die US-PS 39 97 492 lehrt die Verwendung von Emulgatoren mit allgemein höheren HLB-Werten, um stabile Emulsionen mit ähnlichen Eigenschaften wie die vorstehend diskutierte zu erzeugen. Unter Benutzung der in dieser US-PS angegebenen Gleichungen (diese Veröffentlichung ist Teil der vorliegenden Offenbarung) können bei der praktischen Ausführung der Erfindung Emulgiermittel mit HLB-Werten zwischen 4 und 9 eingesetzt werden.

Neben der oben angegebenen Veröffentlichung werden in der US-PS 40 24 097 spezielle Emulgiermittel für die Wasser-in-Öl-Emulsionen beschrieben, die auch erfindungsgemäß in Frage kommen. Diese Emulsionen werden im allgemeinen gemäß dieser Veröffentlichung hergestellt unter Verwendung eines Wasser-in-Öl-Emulgiermittels aus einem teilweise veresterten niederen N,N-Dialkanol-substituierten Fettsäureamid. Daneben können andere oberflächenaktive Mittel kombiniert werden, um Emulsionen mit kleinen Teilchengrößen und ausgezeichnete Lagerstabilität zu erzeugen.

Das allgemeine Verfahren zur Herstellung von Emulsionen des beschriebenen Typs, d. h. von Verfahren, die zur Herstellung von erfindungsgemäßen Wasser-in-Öl-Emulsionen der DADMAC-Polymerisate geeignet sind, findet sich in der US-PS 32 84 393 von Vanderhoff, die hier ebenfalls zum Gegenstand der vorliegenden Offenbarung wird. Eine typische Prozedur zur Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen dieses Typs beinhaltet die Herstellung einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Vinyladditionsmonomeren und das Zusetzen dieser Lösung zu einem der oben beschriebenen Kohlenwasserstofföle. Unter Zugabe eines geeigneten Wasser-in-Öl-Emulgiermittels und unter Rühren wird die Emulsion dann freiradikalischen Polymerisationsbedingungen unterworfen; man erhält eine Wasser-in-Öl-Emulsion des wasserlöslichen Vinyladditionspolymerisats. In diesem Zusammenhang ist zu betonen, daß die Bestandteile auf der Grundlage der oben angegebenen Gewichtsprozent und ihrer Verträglichkeit miteinander ausgewählt werden.

Bezüglich der Wahl eines freiradikalischen Katalysators können diese Materialien entweder öllöslich oder wasserlöslich sein. Sie können ausgewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus organischen Peroxiden, Vazo-Typ-Materialien (Warenzeichen von E. I. Du Pont), Redox-Typ-Initiatorsystemen und dergl. Außerdem dienen auch Ultraviolett-Licht, Mikrowellen und dergl. zur Herbeiführung der Polymerisation von Wasser-in-Öl-Emulsionen dieses Typs.

Bei der Herstellung von Emulsionen dieses Typs, die im einzelnen in der US-PS 36 24 019, der Reissue-US-PS 28 474, der US-PS 37 34 873, der Reissue-US-PS 28 576 und der US-PS 38 26 771 beschrieben werden (diese Schriften sind durch Referenzhinweis Gegenstand der vorliegenden Offenbarung), kann zur Steuerung der Polymerisation Luft benutzt werden. Diese Technik wird in der US-PS 37 67 629 beschrieben, die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Offenbarung ist.

Neben den obigen Veröffentlichungen wird in der US-PS 39 96 180 die Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen der erfindungsgemäß verwendbaren Typen beschrieben, wobei zunächst eine Emulsion gebildet wird, die zwischen dem Öl, Wasser, Monomeren und Wasser-in-Öl-Emulgiermittel Tröpfchen kleiner Teilchengröße enthält, unter Anwendung einer Hochschermischtechnik, gefolgt von Bedingungen zur freiradikalischen Polymerisation dieser Emulsion. Von Interesse ist auch die US-PS 40 24 097, die Systeme von Wasser-in-Öl-Emulsionen beschreibt wie die oben beschriebenen und besondere Systeme von oberflächenaktiven Mitteln für das Wasser-in-Öl-Emulgiermittel verwendet, wobei sich Latices mit kleinen Polymerteilchengrößen und verbesserter Lagerungsstabilität herstellen lassen.

Eine andere Veröffentlichung, die US-PS 39 15 920, beschreibt die Stabilisierung von Wasser-in-Öl-Emulsionen des oben beschriebenen Typs unter Verwendung verschiedener öllöslicher Polymerer wie Polyisobutylene. Die Anwendung von Techniken dieses Typs liefert überlegene stabilisierte Emulsionen.

Von weiterem Interesse ist die US-PS 39 97 492, welche die Bildung von Wasser-in-Öl-Emulsionen des oben beschriebenen Typs unter Verwendung von Emulgatoren mit HLB-Werten zwischen 4—9 beschreibt.

Relevant sind auch die US-PSen 40 77 930 und 39 20 599, die sich speziell mit Wasser-in-Öl-Polymerisationsmethoden für DADMAC-Polymerisate befassen.

Im folgenden werden die physikalischen Eigenschaften der Wasser-in-Öl-Emulsionen der Erfindung erläutert. Die Wasser-in-Öl-Emulsionen der erfindungsgemäß geeigneten DADMAC-Polymerisate enthalten verhältnismäßig große Mengen an Polymeren. Diese in der Emulsion dispergierten Polymeren sind sehr stabil, wenn die Teilchengröße des Polymeren im Bereich von 0,1 μm bis zu etwa 5 μm liegt.

Die bevorzugte Teilchengröße liegt im allgemeinen innerhalb des Bereiches von 0,2 μm bis etwa 3 μm . Ein besonders bevorzugter Bereich ist im allgemeinen 0,2 μm bis 2,0 μm .

Die hergestellten Emulsionen der oben angegebenen Zusammensetzung weisen im allgemeinen eine Viskosität im Bereich von 50 bis 1 000 cps (50 bis 1 000 mPa · s) auf. Man erkennt jedoch, daß die Viskosität dieser Emulsionen stark beeinflußt werden kann durch Erhöhen oder Herabsetzen des Polymergehalts, Ölgehalts oder Wassergehalts sowie auch durch die Wahl eines geeigneten Wasser-in-Öl-Emulgiermittels.

Ein weiterer Faktor, der zur Viskosität dieser Emulsionstypen beiträgt, ist die Teilchengröße des Polymerisats, das in der diskontinuierlichen wäßrigen Phase dispergiert ist. Im allgemeinen gilt, je kleiner das erhaltene Teilchen, desto weniger viskos ist die Emulsion. Auf jeden Fall ist ohne weiteres für den Fachmann ersichtlich, wie die Viskosität dieser Typen von Materialien geändert werden kann. Man ersieht, daß es gemäß der Erfindung insgesamt wichtig ist, daß die Emulsion etwas fluid, d. h. pumpfähig bleibt.

Ein besonderes Kriterium für die Erfindung ist die Invertierbarkeit der Wasser-in-Öl-Emulsionen der wasserlöslichen Vinyladditionspolymerisate. Die Wasser-in-Öl-Emulsionen der oben diskutierten DADMAC-Polymeren besitzen die einzigartige Fähigkeit, schnell zu invertieren, wenn sie in Gegenwart eines Invertierungsmittels oder unter Anwendung physikalischer Beanspruchung zu einer wäßrigen Lösung gegeben werden. Nach Inversion gibt die Emulsion das Polymere in einer sehr kurzen Zeitspanne in das Wasser frei, verglichen mit dem erforderlichen Zeitaufwand zum Lösen einer festen Form des Polymeren. Die Inversionstechnik an sich wird in der US-PS 36 24 019 und US-PS 40 77 930 beschrieben, die ebenfalls durch Referenzhinweis zum Gegenstand der vorliegenden Beschreibung gemacht werden. Wie in der Anderson-Veröffentlichung dargelegt, können die Polymer-haltigen Emulsionen durch eine Anzahl von Maßnahmen und Mitteln invertiert werden. Die zweckmäßigste Maßnahme besteht in der Anwendung eines oberflächenaktiven Mittels, das entweder zur polymerhaltigen Emulsion oder zu dem Wasser gegeben wird, in welches diese eingebracht werden soll. Das Einbringen eines oberflächenaktiven Mittels in das Wasser bewirkt eine schnelle Invertierung der Emulsion und Freigabe des Polymeren in Form einer wäßrigen Lösung. Wenn diese Technik angewendet wird, um die polymerhaltige Emulsion zu invertieren, kann die Menge an oberflächenaktivem Mittel im Wasser über einen Bereich von 0,01 bis 50% variieren, bezogen auf das Polymerisat. Eine besonders gute Invertierung tritt innerhalb des Bereiches von 1,0 bis 10% ein, bezogen auf das Polymerisat.

Die bevorzugten oberflächenaktiven Mittel, die zur Auslösung der Inversion der Wasser-in-Öl-Emulsion der Erfindung verwendet werden, wenn die Emulsion zu Wasser gegeben wird, sind hydrophil und außerdem als wasserlöslich zu kennzeichnen. Jedes oberflächenaktive Mittel des hydrophilen Typs, wie ethoxylierte Nonylphenole, ethoxylierte Nonylphenol-Formaldehyd-Harze, Dioctylester von Natriumsuccinat und Octylphenolpolyethoxyethanole und dergl. können verwendet werden. Bevorzugte oberflächenaktive Mittel sind im allgemeinen Nonylphenole, die mit zwischen 8 bis 15 Molen Ethylenoxid ethoxyliert worden sind. Eine vollständige Auflistung von oberflächenaktiven Mitteln, die zum Invertieren der Emulsion verwendet werden, findet sich bei Anderson in der US-PS 36 24 019, Spalte 4 und 5.

Unter Anwendung der obigen Prozedur wird eine Reihe von Emulsionspolymeren aus DADMAC hergestellt, die 10 Mol-% Acrylsäure enthalten. Einzelheiten sind Tabelle III zu entnehmen.

Tabelle III

Polymerisation in Emulsionsform

10 Mol-% Acrylsäure/DADMAC-Copolymer

Polymer Nr.	Feststoffgehalt	Initiator	Konz.% d. Initiators	Initiator 2 % Konz.	Pumpen C/Zeit	Nachwärmen	IV
1	45	APS	25,00		55/4,5	75/1,5	
2	45	APS	25,00		65/4,5	75/1,5	
3	45	APS	25,00		75/4,5	80/1,5	
4	45	APS	25,00		55/4,5	75/1,5	1,81
5	45	APS	25,00		65/4,5	75/1,5	1,75
6	45	APS	25,00		75/4,5	80/1,5	1,41
7	45	APS	12,50		64/4,5	75/1,5	1,91
8	45	APS	12,50		70/4,5	75/1,5	1,77
9	45	APS	12,50		75/4,5	80/1,5	1,72
10	45	APS	6,25		70/4,5	75/1,5	1,93
11	45	APS	6,25		75/4,5	80/1,5	1,81
12	45	V50	3,00		65/4,5	75/1,5	1,53
13	45	V50	10,00		65/4,5	75/1,5	1,77
14	45	APS	6,25		65/4,5	75/1,5	1,82
15	45	V50	5,00	10% APS	65/3,5	75/1,5	1,64
16	45	APS	10,00		65/3,5	75/1,5	1,72
17	45	APS	12,50		65/3,5	75/1,5	1,92
18	45	APS	6,25		70/4,5	75/2,5	2,00
19	45	APS	6,25		70/4,5	75/1,5	1,75
20	45	APS	12,50		70/4,5	75/2,5	1,70
21	45	APS	12,50		70/4,5	75/1,5	1,74
22	45	APS	12,50		65/4,5	75/2,5	Gel
23	45	APS	12,50		65/4,5	75/1,5	2,30

Im folgenden wird die Verwendung der DADMAC-Polymerisate zum Entfernen von Verunreinigungen aus Wasser beschrieben.

Die Polymerisate der Erfindung sind besonders brauchbar und geeignet beim Entfernen von suspendierten Feststoffen aus Wasser oder beim Entfernen von flüssigen Verunreinigungen, die in Wasser emulgiert sind, aufgrund des Vorzuges, daß diese Emulsionen gebrochen werden. Wie nachfolgend erläutert wird, sind diese Polymerisate besonders wirksam beim Entfernen von Verunreinigungen aus Wässern, wobei derartige Wässer beispielhaft dargestellt seien durch Raffinerieabwässer, Ölflußwässer der Automobilindustrie; Rohwässer wie

die aus Flüssen, Teichen oder Strömen entnommenen Wässer, Industrieverfahrenswässer wie Kohlewaschwässer; Sielwässer aus Papiermühlenabflüssen; und ähnliche.

Als wichtig ist zu beachten, daß die Polymerisate der Erfindung den bekannten DADMAC-Homopolymeren und DADMAC-Copolymeren weit überlegen sind. Beispielsweise sind DADMAC-Polymere erstmals in der US-PS 32 88 770 beschrieben worden. Sie werden dort als geeignet beschrieben für eine Reihe von Zwecken, wie als Textilbehandlungen, Kautschukhärtungsmittel und dergleichen. Ihre Herstellung in Wasser-in-Öl-Emulsionsform wird in den US-PS 39 20 599 und 40 77 930 beschrieben. Das letztgenannte Patent erläutert zahlreiche Anwendungen von DADMAC-Acrylamid-Copolymerisaten und Poly-DADMAC-Polymerisaten für Zwecke wie Drainagehilfsmittel, Retentionshilfsmittel, Flotationshilfen unter Gesamtersparnis und Flockungsmittel für Prozeßwässer. Von Interesse ist die Tatsache, daß in dieser Patentschrift in den Arbeitsbeispielen keine speziellen ampholytischen Polymeren erläutert werden, die den erfindungsgemäßen Polymerisaten nahekommen.

Zur Veranschaulichung der Eignung der erfindungsgemäßen DADMAC-Polymerisate zur Entfernung von Verunreinigungen aus Wasser wurden die Polymeren mit einer Reihe von verunreinigten wäßrigen Systemen getestet. Die Ergebnisse werden in den folgenden Beispielen dargestellt.

Beispiele

DADMAC/AA-Copolymerisate (i. V. 0,57), wobei AA für Acrylsäure, MAA für Methacrylsäure, HPA für Hydroxypropylacrylat stehen, zeigten bei Abtrennung von Öl aus öligen Abfällen in der Automobil- und Raffinerieindustrie überlegene Wirksamkeit und Funktionstüchtigkeit, verglichen mit DADMAC-Homopolymerisat (i. V. 0,8—1,0), EDC/NH₃, Epi/DMA und anderen herkömmlichen Polyelektrolyten (Tabellen V, VI und VII). Die Versuchsabläufe (Dosierbereich) wurden ebenfalls um 100% erhöht.

Es wurde beobachtet, daß sich DADMAC/AA, MAA (0,6 bis 0,8) mit hoher intrinsischer Viskosität (i. V.) gegenüber herkömmlichen Chemikalien bei Beseitigung von Abwasserfärbungen und bei der Anwendung zur Behandlung von Rohabflüssen und Papierfabrikabflüssen überlegen verhielt (Tabellen IV und VII).

Tabelle IV

Produkt	Rohwasser intrinsische Viskosität	Optimale Dosierung bei gleichen Aktivstoffen, ppm
p-DADMAC	1,00	50,0
p-DADMAC	0,30	NA
Epi/DMA	0,30	NA
EDC/NH ₃	0,30	NA
DADMAC/AA (90/10)	0,71	40,0
DADMAC/AA (90/10)	0,96	38,0
DADMAC/MAA (95/5)	0,65	31,2
DADMAC/AA (90/10)	0,65	40,0
DADMAC/AA/HPA (90/10/10)	0,60	50,0

Tabelle V

Produkt	Typisches Raffineriewasser Intrinsische Viskosität	Optimale Dosierung bei gleichen Aktivstoffen, ppm	Dosierbereich bei gleichen Aktivstoffen, ppm
p-DADMAC	1,00	20,00	6,0
p-DADMAC	0,30	NA	
Epi/DMA	0,30	NA	
EDC/NH ₃	0,30	NA	
DADMAC/AA (90/10)	0,71	10,0	16,0
DADMAC/AA (90/10)	0,96	15,0	20,0
DADMAC/MAA (95/5)	0,65	16,0	16,7
DADMAC/AA (90/10)	0,65	5,7	33,3
DADMAC/AA/HPA (90/10/10)	0,60	7,2	14,4

Tabelle VI

Produkt	Typisches Raffinerie-Abwasser Intrinsische Viskosität	Optimale Dosierung bei gleichen Aktivstoffen, ppm	Dosierbereich bei gleichen Aktivstoffen, ppm
p-DADMAC	0.50	NA	
Epi/DMA	0.30	11.7	11.0
EDC/NH ₃	0.30	17.7	38.3
DADMAC/AA (90/10)	0.71	6.0	36.0
DADMAC/AA (90/10)	0.84	3.0	39.0

Tabelle VII

Produkt	Typischer gefärbter Papierfabrikabfluß Intrinsische Viskosität	Optimale Dosierung bei gleichen Aktivstoffen, ppm	Dosierbereich bei gleichen Aktivstoffen, ppm
p-DADMAC	0.50	200	
p-DADMAC	1.00	160	
Epi/DMA	0.30	250	11.0
EDC/NH ₃	0.30	NA	38.3
DADMAC/AA (90/10)	0.71	196	36.0

Tabelle VIII

Produkt	Typischer Ölfluß bei Autoindustrie Intrinsische Viskosität	Optimale Dosierung bei gleichen Aktivstoffen, ppm	Dosierbereich bei gleichen Aktivstoffen, ppm
p-DADMAC	0.30	250	25.0
p-DADMAC	1.00	200	33.3
Epi/DMA	0.30	250	35.0
EDC/NH ₃	0.30	295	50.0
DADMAC/AA (90/10)	0.71	150	113.3
DADMAC/AA (90/10)	0.65	160	80.0
DADMAC/MAA (95/5)	0.55	183	40.0

- Leerseite -